

OPTIMASI PROSES PEMBUATAN KARAGINAN DARI RUMPUT LAUT (*Eucheuma Cottonii*) MENGGUNAKAN PELARUT KOH DENGAN *RESPONSE SURFACE METHODOLOGY*

Asron Ferdian Falaah dan Diah Ayu Kurniawati

Jurusan Teknik Kimia, Fak. Teknik, Universitas Diponegoro
Jln. Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang, 50239, Telp/Fax: (024)7460058
e-mail: dee_yoe3012@yahoo.co.id

Abstrak

Karraginan adalah nama umum untuk sejenis bahan pembentuk gel, polisakarida pengental yang dapat diperoleh dengan ekstraksi dari beberapa jenis rumput laut merah (Rhodophyceae). Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menentukan kondisi operasi optimum dari proses ekstraksi Karraginan dari rumput laut merah (Eucheuma Cottonii) untuk mendapatkan yield produk yang maksimum dengan tiga variabel bebas yaitu Rasio massa rumput laut dengan pelarut KOH, suhu dan waktu ekstraksi. Metode yang digunakan untuk menentukan kondisi optimum masing-masing variabel adalah Response Surface Methodology (RSM). Fourier Transfer Infra Red (FTIR) digunakan untuk menentukan karakter produk karraginan. Dari hasil penelitian ini diperoleh model empiris yang sesuai dengan percobaan, dimana kondisi optimum memberikan persen yield karraginan maksimum pada mass ratio, suhu ekstraksi dan waktu ekstraksi 0.026, 90°C, 3 jam.

Kata Kunci : Karaginan, Ekstraksi Karaginan, Response Surface Methodology

Abstract

Carrageenan is the generic name for a family of gel-forming, viscosifying polysaccharides that are obtained commercially by extraction of certain species of red seaweeds (Rhodophyceae). The objectives of this experiments is to determine the operating conditions optimum of extraction carrageenan from red seaweed (Eucheuma Cottonii) to get maximum yield with three independent variables, there are mass ratio among seaweed and solvent (KOH), extraction temperature and extraction time. The method used in determining the optimal condition of each variables is Response Surface Methodology (RSM). Fourier Transfer Infra Red (FTIR) was employed in product characterization. From this experiment, its obtained empirical model fitted to the experiment result, while the optimal conditions which deliver maximum carrageenan yield percentage is at mass ratio, extraction temperature and extraction time 0.026, 90°C, and 3 hours, respectively.

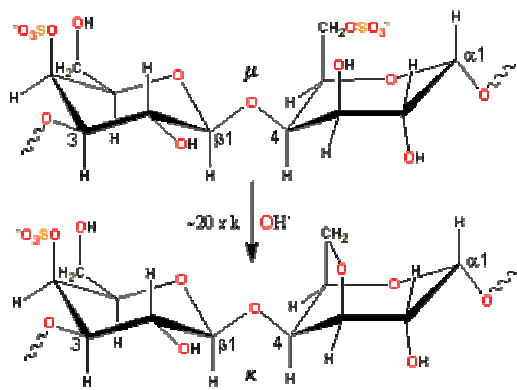
Keywords: carrageenan, extraction carrageenan, Response Surface Methodology

1. Pendahuluan

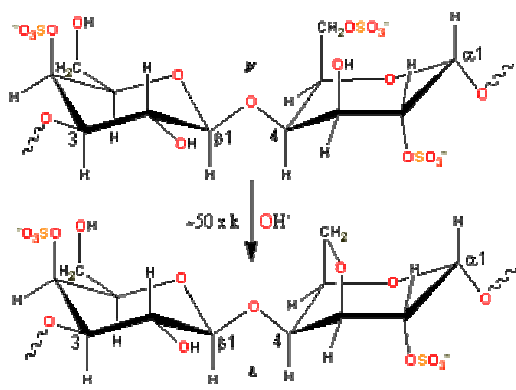
Rumput laut merupakan salah satu sumber devisa negara dan sumber pendapatan bagi masyarakat pesisir. Selain dapat digunakan sebagai bahan makanan, minuman dan obat-obatan, beberapa hasil olahan rumput laut seperti agar-agar, alginat dan karaginan merupakan senyawa yang cukup penting dalam industri (Istini, 1998).

Sebagian besar rumput laut di Indonesia diekspor dalam bentuk kering (Suwandi, 1992). Bila ditinjau dari segi ekonomi, harga hasil olahan rumput laut seperti karaginan jauh lebih tinggi dari pada rumput laut kering. Oleh karena itu, untuk meningkatkan nilai tambah dari rumput laut dan mengurangi impor akan hasil-hasil olahannya, maka pengolahan rumput laut menjadi karaginan di dalam negeri perlu dikembangkan (Istini, 1998).

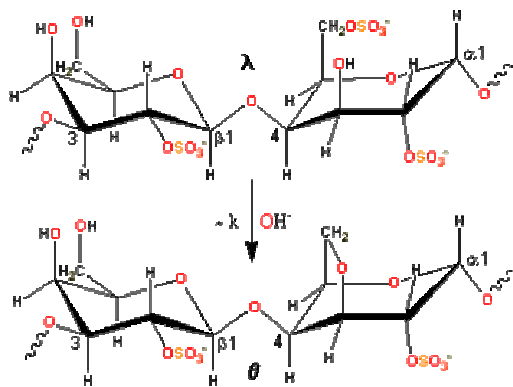
Karaginan merupakan kelompok polisakarida galaktosa yang diekstraksi dari rumput laut. Sebagian besar karaginan mengandung natrium, magnesium, dan kalsium yang dapat terikat pada gugus ester sulfat dari galaktosa dan kopolimer 3,6-anhydro-galaktosa (Nehen, 1987). Berdasarkan unit penyusunnya karaginan terbagi menjadi 3 fraksi, yaitu kappa, iota dan lambda karaginan. Gambar berikut merupakan struktur kimia dari tiap-tiap fraksi karaginan :



Gambar 1. Struktur Kimia kappa karaginan



Gambar 2. Struktur Kimia iota karaginan



Gambar 3. Struktur Kimia lambda karaginan

Karaginan banyak digunakan pada industri makanan, farmasi, kosmetik, tekstil, cat, pasta gigi dan industri lainnya, serta sebagai bahan pembuat gel, *thickener* (bahan pengental), dan pengemulsi atau penstabil (Nehen, 1987). Oleh karena berbagai manfaat tersebut, maka penelitian mengenai pembuatan karaginan ini perlu dilakukan.

Tujuan penelitian ini adalah menentukan kondisi operasi optimum yang memberikan yield karaginan paling tinggi dengan metode RSM (*Response Surface Methodology*).

Dari review penelitian sebelumnya, karaginan diekstraksi dari rumput laut jenis *Eucheuma Cottonii* pada temperatur 80-100°C, waktu pemanasan 90 menit dan pada pH 8,5 dengan variabel berubahnya berupa waktu ekstraksi dan konsentrasi solvent, diperoleh yield maksimal sebesar 31,2%. Nilai terbesar dari uji kekuatan gel karaginan dengan solven yang berbeda adalah sebagai berikut : 350 gr/cm² dalam 0,05 M larutan KOH selama 4 jam, 280 gr/cm² dalam 0,02 M larutan NaOH selama 3 jam, 110 gr/cm² dalam air selama 2 jam (Rando Tuvikene, et al, 2005).

Jika dibandingkan dengan penelitian sebelumnya, pada penelitian ini data hasil percobaan yang berupa yield karaginan diolah dengan menggunakan metode RSM (*Response Surface Methodology*) dari program STATISTIKA. Dengan program ini, dapat diketahui bahwa dari ketiga variabel bebas tersebut diperoleh titik optimum berdasarkan *surface plot* tiga dimensi dan diagram pareto. Dari *surface plot* tiga dimensi akan didapat satu nilai optimum, sedangkan dari diagram pareto dapat diketahui variabel yang paling berpengaruh dalam proses pembuatan karaginan terhadap yield karaginan.

Dengan metode RSM dapat diketahui bagaimana kombinasi kondisi proses yang cukup baik untuk mendapatkan karaginan dengan perolehan yield paling tinggi. Di samping itu, dalam metode RSM ini juga ditinjau pengaruh interaksi antar variabel. Produk karaginan berupa serbuk dianalisa menggunakan *Fourier Transfer Infra Red* (FTIR).

2. Bahan dan Metode Penelitian

2.1 Bahan

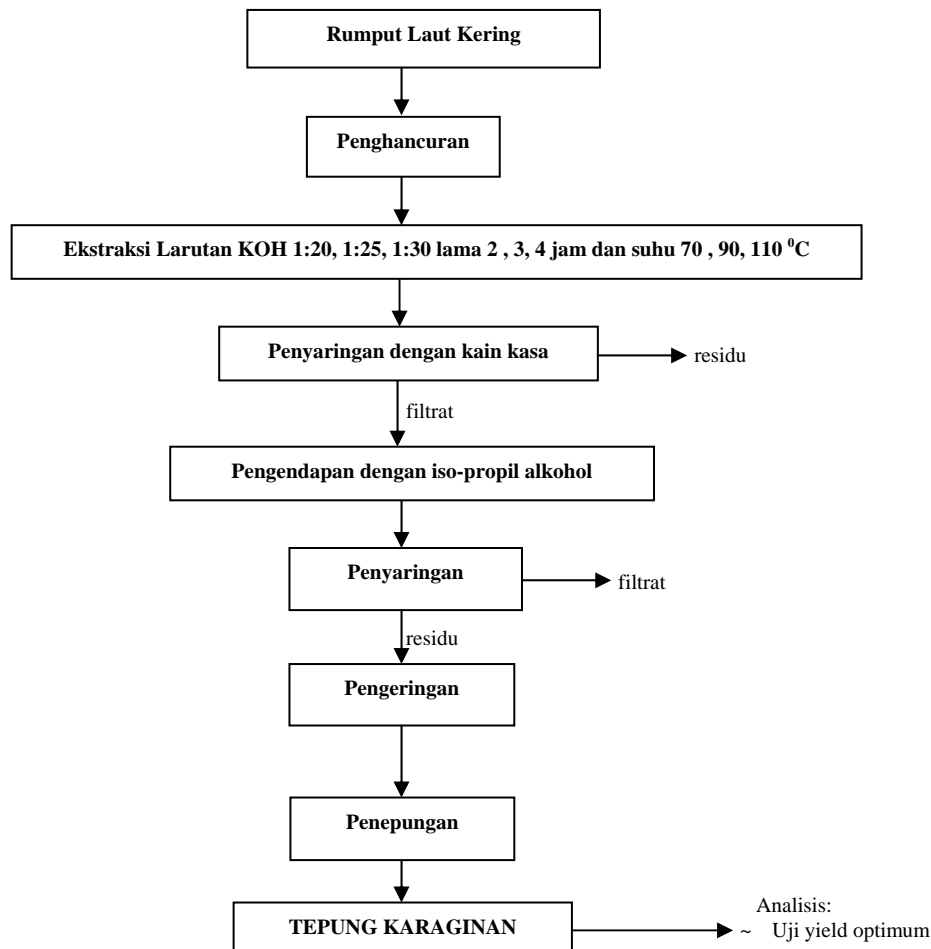
Bahan baku utama yang digunakan pada penelitian ini adalah rumput laut dari jenis *Eucheuma Cottonii*. Sedangkan bahan-bahan pembantu dalam proses produksi karaginan adalah : KOH (MERCK), Isopropanol (Mallinckrodp), dan Aquadest.

2.2 Metode Penelitian

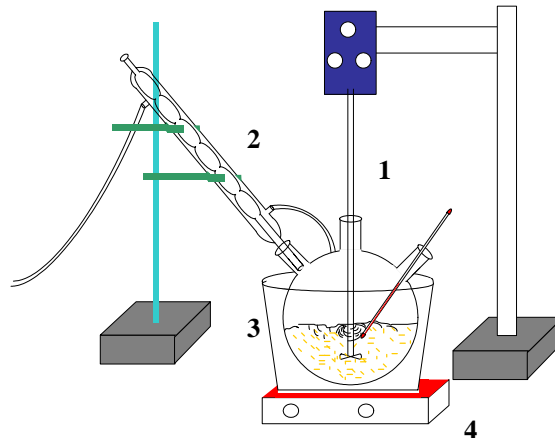
Tahap pertama dari penelitian ini adalah ekstraksi rumput laut kering yang sudah dihaluskan sebelumnya dengan blender, lalu dilarutkan dengan KOH. Campuran ini dipanaskan dalam labu leher tiga sambil diaduk menggunakan motor pengaduk dengan pemanas sampai suhu dan waktu ekstraksi yang disesuaikan dengan desain eksperimen. Dari proses ekstraksi, karaginan yang masih terkandung dalam larutan alkali tersebut disaring menggunakan kain kasa dan diambil filtratnya. Filtrat lalu dicuci dengan menggunakan IPA (Isopropil Alkohol), dan didiamkan selama 24 jam. Setelah 24 jam, filtrat tersebut disaring kemudian diambil residunya untuk dikeringkan didalam oven dengan suhu 60°C selama 24 jam. Setelah 24 jam didapat hasil berupa lembaran karaginan kering yang kemudian dihaluskan sampai berbentuk bubuk (*powder*) untuk kemudian dihitung yield-nya dan dilakukan analisa identifikasi dengan menggunakan FTIR (*Fourrier Transfer Infra Red*).

Tahap kedua dari penelitian ini yaitu uji identifikasi produk karaginan, yaitu dengan perhitungan yield yang dihitung berdasarkan rasio antara berat karaginan yang dihasilkan dengan berat rumput laut kering yang digunakan. Dengan persamaan :

$$\text{Yield Karaginan (\%)} = \frac{\text{Berat karaginan kering}}{\text{Berat rumput laut kering}} \times 100 \% \quad (1)$$



Gambar 4. Skema Proses Pembuatan Karaginan



Keterangan :

1. Motor pengaduk
2. Pendingin Liebig
3. Ekstraktor (Labu Leher tiga)
4. Pemanas

Gambar 5. Rangkaian Alat Ekstraksi Karaginan dari Rumput Laut dengan KOH sebagai pelarut

2.3. Rancangan Percobaan dan Optimasi *Response Surface Methodology* (RSM)

RSM (*Response Surface Methodology*) adalah suatu metode statistik untuk perancangan percobaan, pemodelan matematik, optimasi dan analisis statistik dalam penelitian. Dengan menggunakan RSM, sebuah persamaan polinomial kuadrat dikembangkan untuk memperkirakan hasil percobaan sebagai fungsi dari interaksi antara variabel bebas. Koefisien dari model empirik diestimasi dengan menggunakan teknik analisa regresi multiarah yang ada dalam RSM. Secara umum persamaan empirik yang akan digunakan adalah:

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^3 \beta_j X_j + \sum_{j=1}^3 \beta_{jj} X_j^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j \quad (2)$$

dimana Y = hasil yang diperkirakan, β_0 = koefisien intercept, β_j = koefisien linier X_j , β_{jj} = koefisien kuadrat X_j , β_{ij} = koefisien interaksi, X_i dan X_j = variabel bebas (George Box, et al, 1990).

Adapun rentang variabel bebas dan levelnya ditunjukkan di Tabel 1, sedangkan rancangan percobaan berdasarkan metode *Central Composite Design* ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 1. Rentang dan level variabel bebas

Variabel Bebas	Range and Levels				
	Star point (-α)	Low level (-1)	Center level (0)	High level (+1)	Star point (+α)
Mass Ratio (rumput laut:KOH)	0.026	0.03	0.04	0.05	0.054
Suhu ekstraksi (°C)	62°C	70°C	90°C	110°C	118°C
Waktu ekstraksi (jam)	1.6	2	3	4	4.4

Kurva tiga dimensi (*Three dimensional response surface and Contour plot*) digunakan untuk menguji kebenaran pengaruh variabel percobaan pada hasil yang diperoleh.. Koefisien-koefisien pada model empirik diestimasi dengan menggunakan analisis regresi multiarah. Kesesuaian model empirik dengan data eksperimen dapat ditentukan dari koefisien determinasi (R^2). Untuk menguji signifikan atau tidaknya model empirik yang dihasilkan digunakan ANOVA (*Analysis of Variance*). (Veronique Cheynier, et al, 1982).

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Permodelan Empiris Yield Karaginan

Percobaan ini dimaksudkan untuk mengetahui nilai optimum variabel rasio berat (mass ratio) rumput laut : KOH, suhu dan waktu ekstraksi dalam pembuatan karaginan. Proses optimasi variabel-variabel tersebut dilakukan berdasarkan matriks rancangan seperti ditunjukkan pada Tabel 2. Sehingga dapat diperoleh model empiris untuk persentase yield karaginan dengan menggunakan teknik analisa regresi multiarah seperti ditunjukkan persamaan berikut (3) :

$$Y = -124.2131 + 211.2157X_1 + 4317.2292X_1^2 + 3.3204X_2 - 0.0192X_2^2 + 9.6814X_3 - 1.4317X_3^2 - 0.0008X_1X_2 + 0.1724X_1X_3 + 0.0001X_2X_3 \quad (3)$$

dimana Y adalah yield produk karaginan (%), X_1 adalah rasio perbandingan rumput laut dengan KOH, X_2 adalah suhu ekstraksi, dan X_3 adalah waktu ekstraksi. Keakuratan model ini dapat diketahui dari harga koefisien determinasi, R^2 , yang mencapai 0,92277. Dari harga R^2 ini dapat disimpulkan bahwa nilai yang diperkirakan dengan model mendekati nilai yang diperoleh dari hasil percobaan. Ini menandakan bahwa 92,277% dari total variasi pada hasil yang diperoleh terwakili dalam model. Keakuratan model ini juga dapat diketahui dari hasil ANOVA seperti ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 2. Matriks Rancangan Percobaan dan Hasil percobaan

Run no.	Variabel Bebas			Yield Karaginan (%)
	Rasio Berat (rumput laut:KOH)	Suhu ekstraksi (°C)	Waktu ekstraksi (jam)	
1	0,030	70	2,0	28,53
2	0,030	70	4,0	30,73
3	0,030	110	2,0	23,31
4	0,030	110	4,0	25,53
5	0,050	70	2,0	26,79
6	0,050	70	4,0	29,01
7	0,050	110	2,0	21,58
8	0,050	110	4,0	23,80
9	0,026	90	3,0	41,38
10	0,054	90	3,0	34,94
11	0,040	62	3,0	27,84
12	0,040	118	3,0	19,48
13	0,040	90	1,6	34,59
14	0,040	90	4,4	37,73
15	0,040	90	3,0	35,16
16	0,040	90	3,0	34,96
17	0,040	90	3,0	36,54
18	0,040	90	3,0	36,16

Tabel 3. Tabel ANOVA untuk produk karaginan

Sumber variasi	SS	df	MS	F-value
SS regresi	615,0339792	9	615,0339792	10,62106
SS error	51,4729288	8	6,4341161	
SS total	666,5069080	17		
R^2	0,92277			

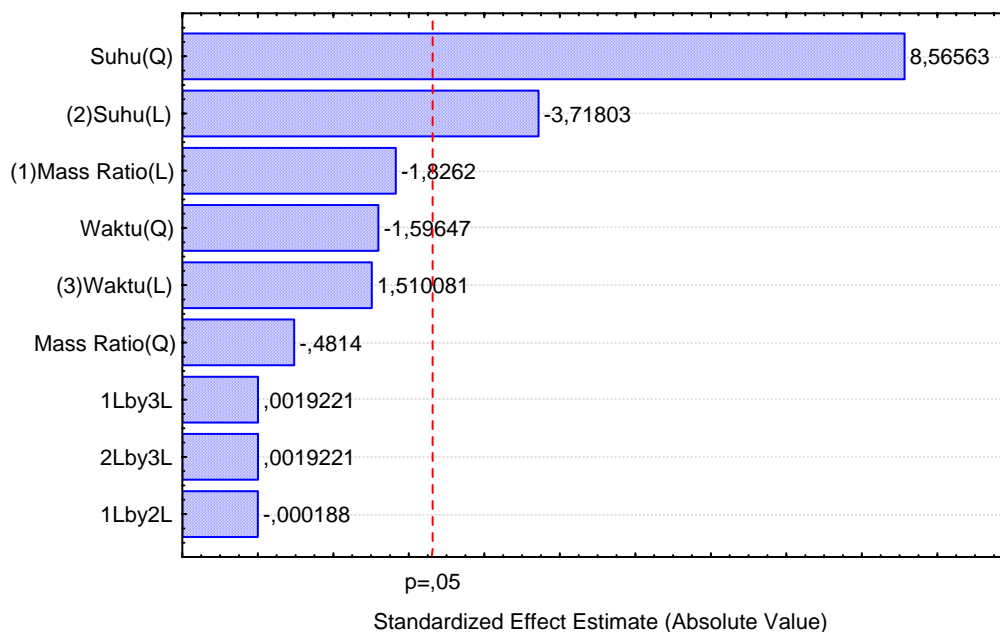
$$F_{\text{value}} = \frac{MS/\text{regresi}}{\text{error}} = \frac{615,0339792/9}{6,4341161} = 10,62106$$

Dari Tabel 3. diketahui bahwa nilai F hasil perhitungan sebesar 10,62106 lebih dari nilai F dalam tabel distribusi. Nilai F ini secara statistik menunjukkan regresi yang signifikan pada level 5%. Signifikansi koefisien regresi terhadap model disajikan dalam Tabel 4. Pada tabel tersebut, suku yang terdiri dari satu faktor menunjukkan

efek linier, sedangkan suku yang terdiri dari dua faktor menunjukkan efek interaksi antara kedua faktor (variabel). Suku yang berpangkat dua menunjukkan efek kuadrat terhadap hasil. Nilai p dan t digunakan untuk mengetahui signifikan atau tidaknya masing-masing suku. Semakin kecil nilai p, semakin signifikan harga koefisiennya, dan semakin berperan terhadap hasil yang diperoleh.

Tabel 4. Efek Koeffisien Regresi terhadap model

Faktor	Koeffisien	t-value	p-value
X_1	-2,6744	-1,82620	0,105249
X_1^2	-0,8634	-0,48140	0,643124
X_2	-5,4450	-3,71803	0,005888
X_2^2	-15,3634	8,56563	0,000027
X_3	2,2115	1,51008	0,169464
X_3^2	-2,8634	-1,59647	0,149052
$X_1 \times X_2$	-0,0003	-0,00019	0,999854
$X_1 \times X_3$	0,0034	0,00192	0,998513
$X_2 \times X_3$	0,0034	0,00192	0,998513



Gambar 6. Diagram Pareto untuk menentukan variabel yang paling berpengaruh dalam proses pembuatan karaginan

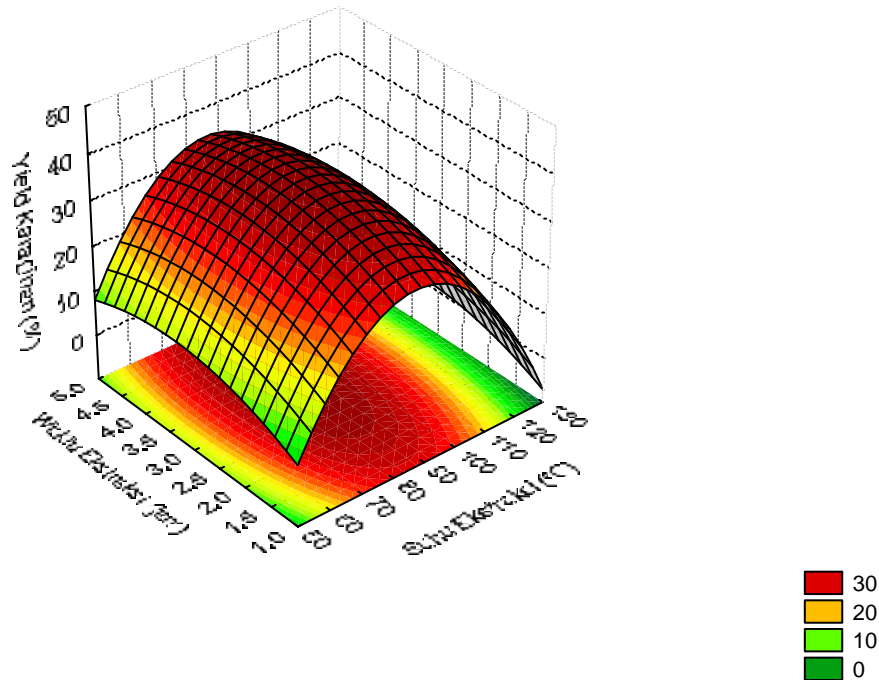
Dari Tabel 4. dan Gambar 6. di atas terlihat bahwa suku kuadrat dari suhu ekstraksi (X_2^2) memberikan efek terbesar pada proses ekstraksi karaginan, dengan tingkat kepercayaan 95 % yang ditandai dengan nilai p yang terkecil ($0,000027 < 0,01$ dan nilai absolute t terbesar (8,56563). Suku suhu linier (X_2) menunjukkan efek yang lebih kecil, yang diketahui dari nilai p yang lebih besar dan nilai absolut t yang lebih kecil dari suku suhu operasi linier, dengan tingkat kepercayaan 95%. Berikutnya yaitu suku rasio berat rumput laut : KOH linier (X_1) yang diikuti suku waktu kuadrat (X_3^2), suku waktu linier (X_3), dan suku rasio berat rumput laut : KOH kuadrat (X_1^2). Secara umum pengaruh variabel berubah terhadap persentase yield karaginan dari tinggi ke rendah berdasarkan nilai t dan p adalah suhu operasi kemudian rasio berat rumput laut : KOH dan waktu ekstraksi.

Dari perhitungan berdasarkan model pada Persamaan (3), diperoleh hasil persentase yield karaginan sebesar 43,70%, yang merupakan persentase maksimum yang dapat dicapai dengan variabel proses yang optimum yaitu nilai rasio berat rumput laut : KOH (X_1) 0,026 ; suhu ekstraksi (X_2) 90°C dan waktu ekstraksi (X_3) 3 jam.

3.2 Optimasi Produk Karaginan

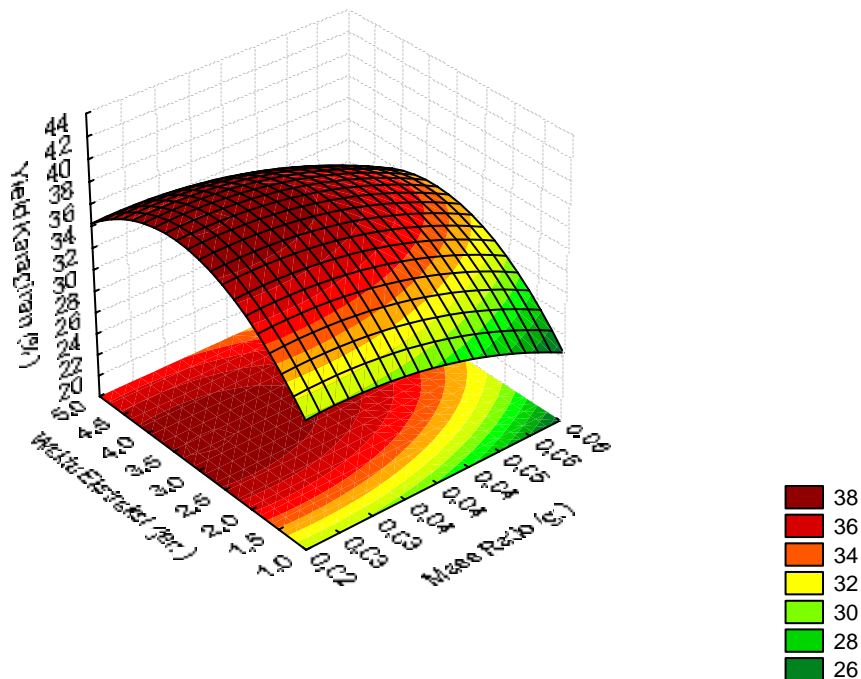
Pengaruh suhu ekstraksi dan rasio rumput laut : KOH terhadap waktu ekstraksi ditampilkan dalam Gambar 7 dan 8. Surface plot tiga dimensi yang terlihat pada Gambar 7 menggambarkan hasil persentase yield karaginan dengan variasi suhu dan waktu ekstraksi. Dari gambar tersebut dapat diketahui bahwa semakin tinggi suhu ekstraksi maka persentase yield karaginan semakin besar, tetapi pada suhu di atas 90°C persentasenya menurun. Hal ini disebabkan semakin tinggi suhu (diatas 70 °C), terjadi pembentukan gel karaginan secara optimal, namun ketika suhu mencapai lebih dari 90°C, pembentukan gel karaginan menurun. Penurunan aktifitas ini disebabkan pada suhu

di atas 90°C gugus sulfat sebagai komposisi yang terkandung dalam karaginan telah menguap bersama air. Demikian pula dengan waktu ekstraksi, semakin lama waktu ekstraksi, yield produk karaginan akan semakin besar. Hal ini disebabkan karena semakin lama rumput laut kontak dengan panas maupun dengan larutan pengeksrak, maka semakin banyak karaginan yang terlepas dari dinding sel dan menyebabkan karaginan semakin tinggi.



Gambar 7. Grafik Pengaruh Suhu dan Waktu ekstraksi terhadap yield karaginan

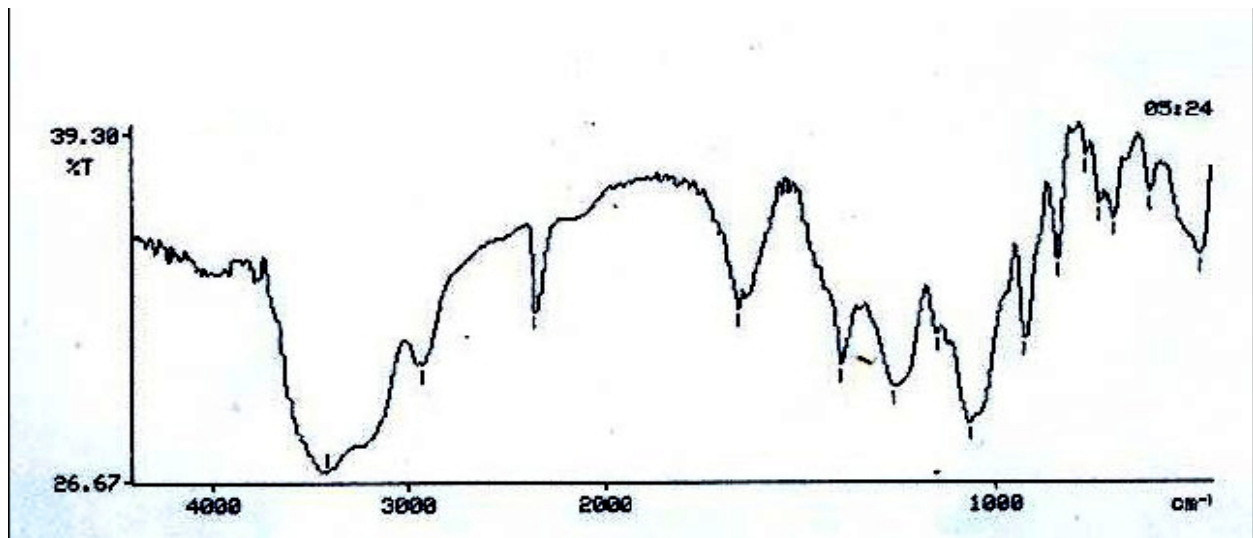
Dari Gambar 8 dapat diketahui bahwa semakin banyak KOH dengan perbandingan rasio berat rumput laut : KOH semakin kecil, dan semakin lama waktu ekstraksi, maka yield karaginan yang dihasilkan juga semakin besar. Hal ini disebabkan karena perlakuan alkali membantu ekstraksi polisakarida menjadi sempurna, juga mempercepat terbentuknya 3,6 anhidrogalaktoza selama proses ekstraksi berlangsung.



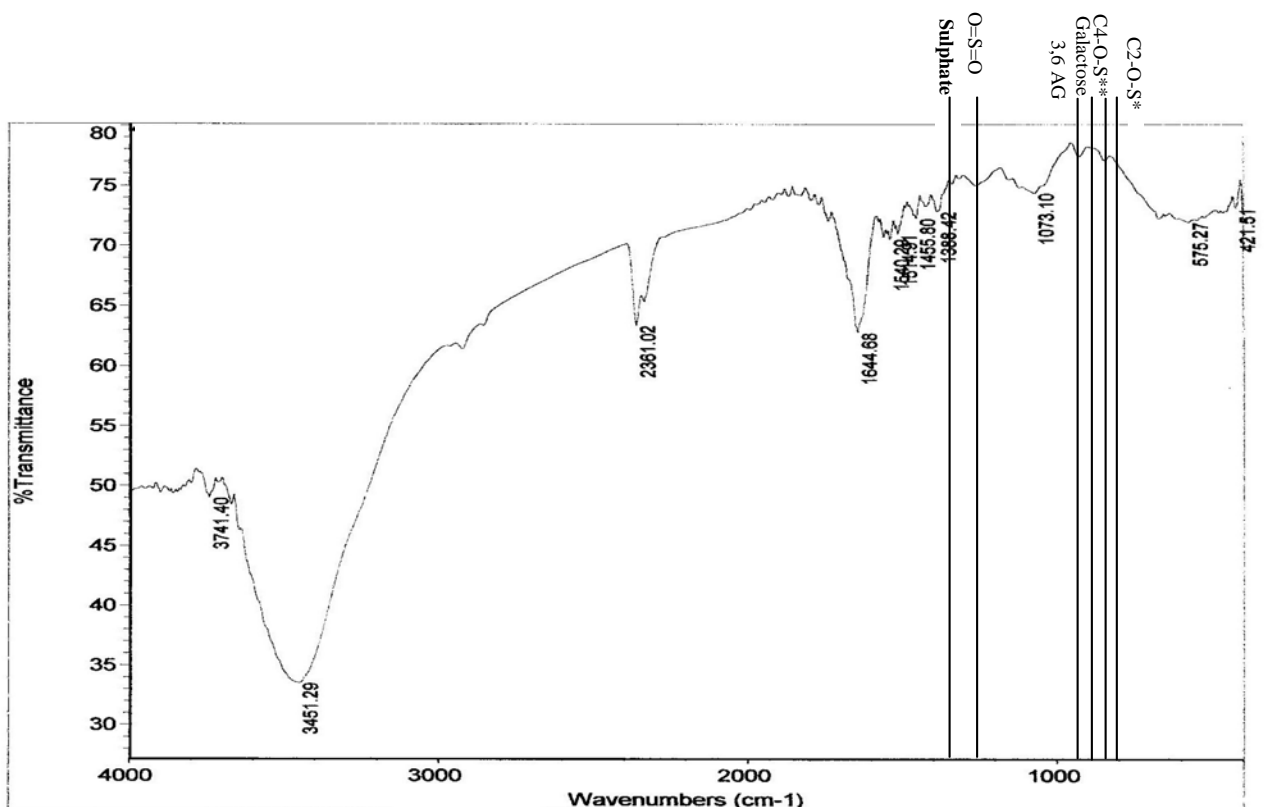
Gambar 8. Grafik Pengaruh Ratio Berat Rumput Laut : KOH dan Waktu ekstraksi terhadap yield karaginan

3.2. Karakterisasi Produk Karaginan

Karaginan dengan yield optimum yang dihasilkan, dikarakterisasi dengan analisa *Fourrier Transfer Infra Red* (FTIR). Pencocokan hasil FTIR antara karaginan hasil percobaan dan karaginan standar dari literatur dilakukan dengan melihat puncak-puncak yang diperoleh. Bila puncak-puncak yang terdapat pada FTIR dari literatur mirip dengan FTIR karaginan dari percobaan (dalam arti menempati *wavenumber* yang hampir sama), berarti produk yang dihasilkan sama dengan hasil dari literatur. Dari hasil FTIR karaginan pada literatur, terlihat adanya gugus OH, CH alifatik, CH₂, ester sulfat, ikatan glikosida, 3,6-anhidro-D-galaktosa, D-galaktosa-4-sulfat dan 3,6-anhidro-D-galktosa-2-sulfat. Begitu juga dengan hasil FTIR karaginan hasil percobaan, gugus-gugus tersebut dapat teridentifikasi dengan sempurna. Hal ini menunjukkan bahwa produk yang dihasilkan dari percobaan adalah terbukti karaginan, karena puncak-puncak tertinggi dihasilkan pada sudut yang sama, serta memiliki intensitas yang hampir sama.



Gambar 9. Spektrum FTIR menggunakan pelet KBr dari Karaginan Standar (Bawa et al, 2006)



Gambar 10. Spektrum FTIR menggunakan pelet KBr dari Karaginan hasil percobaan

Kesimpulan

Dari hasil penelitian dapat diambil kesimpulan bahwa variabel operasi yang paling berpengaruh dalam proses ekstraksi karaginan adalah suhu ekstraksi. Dengan suhu operasi optimumnya adalah 90°C, rasio massa rumput laut : KOH yang optimum sebesar 0.026, dan waktu ekstraksi 3 jam. Dimana berdasarkan model yang diperoleh dari metode RSM, hasil persentase yield karaginan maksimum dalam larutan KOH sebesar 43,70%. Berdasarkan uji FTIR yang membandingkan karaginan standar dengan karaginan hasil percobaan, dapat diketahui bahwa produk yang dihasilkan dari percobaan adalah terbukti karaginan, karena puncak-puncak tertinggi dihasilkan pada sudut yang sama, serta memiliki intensitas yang hampir sama.

Ucapan Terimakasih

Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT, atas limpahan rahmat-Nya sehingga tugas penelitian dengan judul "Optimasi Pembuatan Karaginan dari Rumput Laut (*Eucheuma Cottonii*) menggunakan Pelarut KOH dengan *Response Surface Methodology*" dapat dilaksanakan sampai akhir terselesaikannya makalah ini. Tak lupa penulis mengucapkan kepada Dr. Ir. H Abdullah, MS selaku Ketua jurusan Teknik Kimia Universitas Diponegoro, Ir. Heri Santosa, selaku koordinator penelitian, Dr. Istadi ST, MT selaku dosen pembimbing penelitian kami, laboran dan semua pihak yang telah membantu kami hingga terselesaikannya makalah penelitian ini.

Daftar Pustaka

- George Box, William Hunter & J. Stuart Hunter, 1990, "*Statistics for experimenters : An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*", John Wiley & Sons, New York.
- I G. A. G. Bawa, A. A. Bawa Putra, dan Ida Ratu Laila, 2006, "Penentuan pH Optimum Isolasi Karaginan dari Rumput Laut jenis *Eucheuma Cottonii*", *Jurnal Kimia (1) Januari 2007*, Universitas Udayana, Bukit Jimbaran, Bali.
- Istini, S. dan Suhaimi., 1998, "*Manfaat dan Pengolahan Rumput Laut*", Lembaga Oseanologi Nasional, Jakarta.
- Nehen, I. K., 1987, "*Study Kelayakan Usaha Budidaya Rumput Laut di daerah Bali*", Universitas Udayana, Denpasar.
- Rando Tuvikene, et al, 2005, "*Extraction and Quantification of hybrid carrageenans from the biomass of the red algae *Furcellaria lumbricalis* and *Coccolytus truncates**", *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem Journal 2006 (p.40-53) Vol.55*, Tallin University, Estonia.
- Suwandi, 1992, "*Isolasi dan Identifikasi Karaginan Dari Rumput Laut *Eucheuma Cottonii**", Lembaga Penelitian Universitas Sumatra Utara, Medan.
- Veronique Cheynier, et al, 1982, "*Application of Response Surface Methodology to Evaluation of Bioconversion Experimental Conditions*", *Applied and Environmental Microbiology Journal Feb.1983 (p.634-639) Vol.45*, Paris, France.